

121,623⁶ 161,

О НѢКОТОРЫХЪ ПРОИЗВОДНЫХЪ ДІАМИЛЕНА И ИЗОДИБУТИЛЕНА.

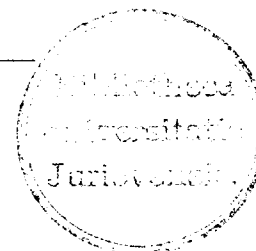
ДИССЕРТАЦІЯ
НА СТЕПЕНЬ
МАГИСТРА ФАРМАЦІИ
Ивана Роберта Шиндельмейзера.

ОППОНЕНТЫ:
Прив.-доц. Н. Кромеръ. — Проф. С. Васильевъ. — Проф. И. Кондаковъ.

ЮРЬЕВЪ.

ПЕЧАТАНО ВЪ ТИПОГРАФИИ К. МАТИСЕНА.

1896 г.



Печатано съ разрѣшенія Медицинскаго Факультета Императорскаго Юрьевскаго Университета.

Юрьевъ, 19 апрѣля 1896 г.

№ 474.

Декавъ: А. Игнатовскій.

Моему многоуважаемому другу

ЭМІЛЮ ЭРНЕСТОВИЧУ ЭЙХЛЕРУ.

0133865

Окончивъ свою работу при здѣшнемъ университетѣ считаю своимъ долгомъ выразить искреннюю благодарность всѣмъ моимъ бывшимъ учителямъ профессорамъ, которымъ я обязанъ своимъ фармацевтическимъ образованіемъ.

Многоуважаемому профессору И. Л. Кондакову выражаю особую благодарность за любезно предложенную мнѣ тему и за указаніе во время работы.

Прежде, чѣмъ приступить къ изложенію данныхъ добытыхъ нами, я считаю не безинтересно указать на значеніе, которое амиловые спирты и нѣкоторыя производныя оныхъ имѣютъ въ медицинѣ. *Amylium nitrosum* назначается и теперь еще при мигрени, при эпилептическихъ и послѣ родовыхъ эпилепти-видныхъ приступахъ. Сидзъ и Брентонъ рекомендовали *amyl. nitros.* также при приступахъ астмы и при грудной жабы. Въ новѣйшее время вдыханія амилнитрита были испробованы при нѣкоторыхъ формахъ амблиопіи, при которыхъ примѣняются инъекціи стрихнина. — Амиленигидратъ употребляется какъ снотворное средство; онъ имѣетъ то преимущество предъ другими снотворными средствами, что не дѣйствуетъ на круговоротъ крови и на дыханіе. Кромѣ того теперь употребляется какъ усыпительное еще одно производное амиловаго спирта пенталь. Изъ вращающаго плоскость поляризаціи влѣво амиловаго спирта добываютъ валеріановую кислоту, имѣющее большое значеніе не только въ химіи но и въ фармаціи.

Но безспорно, что самое громадное значеніе амиловые спирты имѣютъ какъ постоянная примѣсь въ видѣ сивушнаго масла въ простыхъ винныхъ напиткахъ, особенно въ водкѣ. Здѣсь собственно его значеніе выходитъ за передѣлы химической лабораторіи, оно является общественнымъ. Химія и техника указали путь освобожденія алкоголя отъ сивушнаго

масла и заводы пользуются ими для приготовления чистого спирта. Но дешевые спирты далеко не свободны отъ него.

Для изученія состава сивушнаго масла и входящихъ въ него соединеній былъ произведенъ цѣлый рядъ весьма важныхъ для химіи изслѣдованій. Этими изслѣдованіями выяснено, что кромѣ пропилового и изобутилового спиртовъ оно состоитъ главнымъ образомъ изъ двухъ амиловыхъ спиртовъ, изъ которыхъ одинъ оптически дѣйствующій а другой не имѣетъ способности вращать плоскость поляризации. Строеііе послѣднихъ двухъ спиртовъ доказано изслѣдованіями безспорно и совершенно точно. При отнятіи отъ этихъ двухъ спиртовъ воды веществами, имѣющими большое сродство къ ней, получается не два углеводорода, какъ можно было ожидать а цѣлый рядъ продуктовъ въ зависимости отъ условій опыта.

При однихъ условіяхъ получаютъ углеводороды начиная отъ амилена и кончая углеводородами весьма сложными, а при другихъ условіяхъ начиная отъ діамилена и кончая углеводородами той же сложности.

Строеііе амиленовъ, происходящихъ при этомъ, благодаря изслѣдованіями Флавицкаго, Эльтекова, Вышнеградскаго, Кондакова и. д. выяснено и вполне определено, что же касается высшихъ непредѣльных углеводородовъ и предѣльных углеводородовъ, то строеііе предстоитъ только выяснить. У предѣльных углеводородовъ, сопутствующихъ образованіе непредѣльныхъ, доказано присутствіе изопентана, а объ остальныхъ мало что извѣстно. Непредѣльные углеводороды сравнительно самаго простаго состава, какъ діамилены совершенно почти неизучены. Моей задачей и было сдѣлать попытку въ этомъ направленіи.

Діамилень былъ впервые полученъ Cahours'омъ¹⁾ при обработкѣ сивушнаго масла картофельнаго спирта фосфорнымъ ангидридомъ по способу Du mas'a служащаго для приготовления углеводородъ изъ спиртовъ.

Этотъ амиленъ онъ очистилъ перегонкой надъ фосфорнымъ ангидридамъ; при этомъ онъ получилъ безцвѣтное вещество ароматическаго запаха, легче воды, кипящее при 160° С, которому онъ далъ названіе „Amilen“. Его опыты произведенные надъ этимъ веществомъ мало выяснили его характеръ.

Этотъ Amilen Cahours'a²⁾ какъ намъ теперь извѣстно ничто иное какъ Diamylen. Первые работы Cahours'a²⁾ по этому предмету вышли въ мартѣ мѣсяцѣ 1837 г.

Для приготовления амилена Bauer³⁾ обработывалъ въ объемистой колбѣ одну часть амилового спирта съ полутора частями сплавленнаго и измельченнаго хлористаго цинка при частомъ взбалтываніи; чрезъ нѣсколько дней онъ отогналъ полученныя вещества. При $70-80^{\circ}$ С масла стало жидкой, хлористый цинкъ расплылъ и въ пріемникъ начали переходить воды амиловый спиртъ и амиленъ. При температурѣ въ $130-140^{\circ}$ С смѣсь сильно заплѣнила.

Дальная операція была прекращена. Часть кипящая ниже 100° С онъ высушилъ надъ хлористымъ кальціемъ и нѣсколько разъ фракціонировалъ. Часть, кипящую при 45° С онъ собиралъ отдѣльно и фракціонировалъ сызнова пока не получился амиленъ кипящій при 35° С. Изомерные углеводороды Bauer отдѣлилъ дробной перегонкою; при этомъ онъ замѣтилъ, что при $130-132^{\circ}$ С перешелъ не измѣненный амиловый спиртъ. Углеводородъ, переходящій при 160° онъ назвалъ діамиленомъ или парамиленомъ. Изъ остатка въ которомъ находился хлористый цинкъ Bauer выдѣлилъ водою густое масло, которое онъ отогналъ съ углеводородомъ, кипящимъ при 170° С.; при этой перегонкѣ температура поднялись быстро до $240-250^{\circ}$ С. а потомъ до $390-400^{\circ}$ С. Амиленъ по Bauer'у имѣетъ уд. вѣсъ 0,663 при 0° С.; діамилень (по Balard'у парамилень) 0,777 при 0° и кипящій

при $245-248^{\circ}\text{C}$. триамилень 0,8139 и тетраамилень 0,871 при 0°C . Следовательно въ указанных случаях получается диамилень, но изъ какихъ соединений онъ происходитъ оставалось неизвѣстнымъ, пока Berthelot'y⁴⁾ не удалось полимеризировать амилень въ диамилень при дѣйствіи на амилень хлористымъ цинкомъ въ закупоренномъ сосудѣ въ продолженіи 40 часовъ при 160°C . Такое же явленіе онъ наблюдаетъ при обработкѣ амилена съ крѣпкой сѣрной кислотой. Смѣсь при этомъ сильно разогрѣлась и раздѣлилась на 2 слоя. Нижній слой содержалъ (по его мнѣнію) амилосѣрную кислоту и кислоту стоящую весьма близко къ изетионовой, а верхній слой содержалъ полимерный углеводородъ. Этотъ углеводородъ онъ подвергъ повторно дробной перегонкѣ. Часть перешедшую при 160°C . онъ назвалъ диамиленомъ.

Berthelot между прочимъ приготовилъ хлористое соединеніе, но нашелъ его весьма непостояннымъ.

Erlenmeyer⁵⁾ обрабатывалъ различныя количества амилена при охлажденіи со льдомъ съ 5, 4, 3, 2, $1\frac{1}{2}$ объемами сѣрной кислоты (сѣрную кислоту онъ разбавлялъ 1 объемомъ воды). Смѣсь взбалтывалъ различно долгое время; всплывающую на поверхность жидкость онъ снималъ и кислую жидкость по частямъ перегонялъ и по частямъ же насыщалъ углекислымъ баріемъ. Во всѣхъ этихъ случаяхъ онъ не могъ замѣтить ни образованія кислоты похожей на изетионовую ни образованіе гидрата амилена. Снятая верхняя жидкость имѣла смотря по крѣпости употребленной кислоты различную точку кипѣнія отъ $150-260^{\circ}\text{C}$. Часть образовавшуюся при обработкѣ амилена 2 объемами сѣрной кислоты (1 объемъ сѣр. кис. 1 объемъ воды), кипящую при 155°C ., авторъ принялъ за диамилень Вауег'а. По мнѣнію Erlenmeyer'а амилень уплотняется

въ диамилень уже при 0°C . съ довольно разбавленной сѣрной кислотой.

Erlenmeyer дѣлалъ попытки окислять диамилень по способу Würtz'a, для того чтобы наблюдать не образуются продуктами реакціи, ацетонъ и уксусная кислота. Для этой цѣли онъ кипятилъ диамилень съ двухромокислымъ калиемъ и разбавленной сѣрной кислотой въ продолженіи 6 часовъ. Выдѣлилась угольная кислота; потомъ онъ перегонялъ на водяной банѣ; при 65°C . перешла жидкость съ запахомъ ацетона, но ацетонъ онъ не могъ доказать, въ остаткѣ находилась уксусная кислота. Послѣ 3 дневнаго взбалтыванія амилена съ окисляющей смѣсью при 20°C . выдѣлилось громадное количество угольной кислоты, кромѣ того осталось безцвѣтное масло съ запахомъ кудрявой мяты. При перегонкѣ перегонялся нечистый ацетонъ.

Baueг⁶⁾ замѣтилъ, что при дѣйствіи спиртоваго раствора ѣдкаго натра на бромюрованный диамилень $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Br}_2$ происходитъ не только выдѣленіе брома но и отщепленіе двухъ атомовъ водорода. Реакція происходитъ при сильномъ выдѣленіи тепла при чемъ образуется углеводородъ $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$. Новый углеводородъ принадлежитъ явно къ ацетиленому ряду и стоитъ къ диамилену въ томъ же отношеніи, какъ валерилень открытый Reboul'омъ⁷⁾ къ амилену; или же какъ ацетиленъ къ уксусной кислотѣ или какъ валерилень къ валериановой кислотѣ, точно также относится новый углеводородъ къ рутиновой кислотѣ. Вауегъ предложилъ назвать этотъ углеводородъ рутиленомъ.

Рутиленъ представляетъ собою безцвѣтную жидкость, легче воды съ запахомъ скипидара, онъ кипитъ при 150°C . Плотность паровъ опредѣлена Вауег'омъ при 150°C . Въ водѣ онъ нерастворимъ, въ алкоголѣ и эфирѣ онъ растворяется. Съ бромомъ соединяется углеводородъ при большомъ повышеніи

температуры и выдѣленіи бромистаго водорода и угля. Если дѣйствуютъ при ослабленіи, то бромистый водородъ не выдѣляется и образуется бромистый рутиненъ; этотъ бромюръ разлагается при обыкновенной температурѣ.

Schneider⁸⁾ дѣлалъ нѣкоторые опыты для опредѣленія строенія діамилена. Для этой цѣли онъ приготовилъ діамиленъ по способу Erlenmeyer'a⁹⁾. Углеводороды кипящіе при 150—170° C. онъ собралъ въ отдѣльный пріемникъ и подвергъ дробной перегонкѣ. Продуктъ переходящій при 150—153° C. при стояніи барометра 721 и 16,2° R. онъ анализировалъ. 61,0 гр. діамилена смѣшали съ 850,0 гр. сѣрной кислоты уд. вѣс. 1,84 и 438,0 гр. двухромокислаго калия и 654,0 гр. воды. Колба въ которой долженъ происходить процессъ окисленія, соединена съ либиховскимъ холодильникомъ. Колба была помѣщена въ холодной водѣ и часто взбалтывана; реакція происходила весьма медленно. Въ теченіе одной недѣли въ двухъ колбахъ окислялось 140,0 діамилена. При этомъ образовался темнобурый зеленоватый маслянистый слой, который былъ отдѣленъ отъ водной жидкости. Весь продуктъ реакціи за исключеніемъ уксусной кислоты, оставшейся въ зеленомъ водномъ растворѣ, былъ растворенъ въ 90° спиртѣ. Получился темнозеленный растворъ. Для отдѣленія кислоты отъ индеферентнаго масла былъ добавленъ ѣдкій натръ до щелочной реакціи и кипяченъ 3 дня съ обратнымъ холодильникомъ съ добавленіемъ ѣдкаго натра до постоянной щелочной реакціи. Кислота, находившаяся въ спиртовомъ растворѣ въ соединеніи съ натріемъ была отфильтрована отъ осадка, состоявшаго большей частью изъ окиси хрома. Спиртъ отогнали, при чемъ вмѣстѣ съ нимъ и отогналось и индеферентное масло, растворное въ немъ. По добавленіи воды къ отгону выдѣлилось довольно значительное количество этого

масла. Къ спирту находившемуся въ колбѣ была также прилита вода, при чемъ выдѣлилось масло, окрашенное въ фіолетовый цвѣтъ. По отдѣленіи масла отъ желтаго воднаго слоя, послѣдній былъ вновь разбавленъ водою и перегнанъ; при этомъ перешло значительное количество индеферентнаго масла, которое всплыло на поверхность воды. Остатокъ въ колбѣ былъ насыщенъ ѣдкимъ натріемъ и выпаренъ до суха; сухую массу растерли и при разложеніи ее сѣрной кислотой (разбавленъ на 1 гр. сѣр. кисл. съ 3 гр. воды) выдѣлилось масло съ кислой реакціей. Фіолетовое масло перегоняли съ водяными парами; безцвѣтное масло высушили надъ хлористымъ кальціемъ и подвергли дробной перегонкѣ. Изъ полученныхъ двухъ фракцій была приготовлена серебряная соль и анализирована; анализъ соответствовалъ формулѣ $C^7H^{14}O^2$.

Schneider предложилъ для этой кислоты названіе аметеновой кислоты. Для опредѣленія строенія этой кислоты Schneider окислялъ ее смѣсью двухромокислаго калия съ сѣрной кислотой. На другую часть онъ дѣйствовалъ пятихлористымъ фосфоромъ. Выше названное индеферентное масло онъ подвергъ фракціонировкѣ, причемъ онъ получалъ слѣдующія фракціи: 1, 140—170°; 2, 170—180°; 3, 180—190°; 4, 190—200°; 5, 200—210. — Данныя элементарнаго анализа фракціи, перешедшей при 180—190° C. соответствуютъ формулѣ $C_{10}H_{20}O^2$. Слѣдовательно можно полагать, что это вещество ни что иное какъ окись діамилена, полученной Вауег'омъ¹⁰⁾ при дѣйствіи мелкимъ уксуснокислымъ серебромъ на бромюрованный діамиленъ. Окись діамилена онъ окислялъ дальше, при этомъ получилась угольная, уксусная и аметеновая кислота. Вауегъ получилъ окись діамилена, разлагая уксуснокислый діамиленъ толченымъ ѣдкимъ калиемъ. При перегонкѣ на масляной банѣ онъ кромѣ окиси діамилена получилъ

еще воду. Окись діамилена представляет собою безвѣтную жидкость, пріятнаго запаха, легче воды, плаваетъ надъ нею не смѣшиваясь, она легко растворима въ спиртѣ и эфирѣ. Точка кипѣнія лежитъ между $170—180^{\circ}\text{C}$.; плотность паровъ найдена 5,401. Окись діамилена изомерна съ каприновымъ альдегдомъ и обладаетъ запахомъ руты. Она при -15°C . еще не застываетъ, восстанавливаетъ аміачный растворъ серебра и не даетъ кристаллическое соединеніе съ кислымъ сѣрнисто-кислымъ аммоніемъ. Вауер полагаетъ, что окись діамилена тождественна съ масломъ садовой руты.

А. Вышнеградскій¹²⁾ дѣлалъ опыты надъ уплотненіемъ амилена, добытаго дѣйствіемъ спиртового раствора ѣдкаго калия на іодуръ диметилэтилькарбиноль. Для уплотненія онъ употреблялъ сѣрную кислоту уд. вѣс. 1,64. (Два объема сѣрн. кисл. и одинъ объемъ воды). На одинъ объемъ амилена онъ бралъ два объема сѣрной кислоты. Какъ амиленъ, такъ и сѣрная кислота предварительно хорошо охлажденные до 0°C . вливались въ трубку, которая потомъ запаивалась и помѣщалась въ снѣгъ. Черезъ нѣсколько минутъ стало замѣтно, какъ амиленъ начиналъ растворяться, а минутъ черезъ 20—30 растворился весь амиленъ. Затѣмъ трубки были вынуты изъ снѣга и оставлены стоять при комнатной температурѣ; при этомъ на поверхности сѣрной кислоты замѣчалось выдѣленіе маслообразнаго слоя; это выдѣленіе шло довольно медленно, почему Вышнеградскій оставилъ трубки при комнатной температурѣ на двое сутокъ. При вскрытіи трубокъ въ нихъ не было замѣтно никакого давленія и жидкость не побурѣла. Маслообразный продуктъ былъ промытъ нѣсколько разъ водою и высушенъ надъ хлористымъ кальціемъ. При перегонкѣ почти все масло перешло при $150—160^{\circ}\text{C}$., осталось очень немного выше кипящихъ продуктовъ. 55,0 гр. амилена дали 40,0 гр.

діамилена. Перегнанное нѣсколько разъ и обработанное металлическимъ натріемъ при 100°C . вещество это имѣетъ постоянную точку кипѣнія и перегоняется при $154—156^{\circ}\text{C}$. Во время перегонки весь столбъ ртути былъ въ парахъ и высота барометра равнялась 760 mm. Сожиганіе вещества съ окисью мѣди дало слѣдующіе результаты.

	По теоріи.
C 85,45	C 85,71
H 14,63	H 14,29
99,63	100,00

Плотность пара опредѣлена по способу Гофмана въ парахъ терпентинаго масла.

Найдена	Вычислена
по отнош. къ воздуху 4,787	4,847
” ” къ водороду 69,19	70,000.

Эти данныя показываютъ, что полученный углеводородъ есть діамилень. Вышнеградскій пришелъ къ тому заключенію, что этотъ діамилень есть вещество тождественное съ діамиленомъ, полученнымъ уплотненіемъ сѣрной кислотой обыкновеннаго амилена. Вышнеградскій нашелъ уд. вѣс. для діамилена при $0^{\circ} = 0,783$, студ. Дмитріевъ 0,784. Шнейдеръ нашелъ плотность при $20^{\circ} = 0,8248$, Вауер при $0^{\circ} = 0,7777$.

Изъ этого вкратцѣ приведеннаго историческаго очерка мы видимъ діамилены различнаго происхожденія, ихъ производныя почти не изучены, галоидныя производныя никто не готовилъ. Правда, Вауер и Вышнеградскій приготавливали бромпродукты, соотвѣтствующіе формулѣ $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Br}_2$, прямо присоединяя бромъ къ углеводороду, но ни Вауер ни Вышнеградскій не занимались изученіемъ этихъ полученныхъ галогенныхъ соединеній ближе.

По этому и казалось интереснымъ попытаться пополнить этотъ пробѣлъ, получать различныя производныя діамилена, въ особенности же галоидныя.

Для этого надо было приготовить прежде всего діамилень опредѣленнаго строенія и затѣмъ уже и различныя его производныя, особенно продуктъ присоединенія къ нему галоидоводородныхъ кислотъ; во первыхъ по тому что эти послѣднія совершенно неизвѣстны, а во вторыхъ изъ нихъ можно было надѣяться получать въ свою очередь другія производныя или обратно діамилень. Выясненіе этихъ именно вопросовъ и составляло задачу и цѣль моей работы, любезно предложенной мнѣ проф. И. Кондаковымъ.

Для приготовления діамилена можно было воспользоваться различными способами выше перечисленными, предпочтительно же способамъ указаннымъ Вышнеградскимъ въ виду его несомнѣнныхъ преимуществъ. Преимущества эти заключаются въ томъ, что исходный углеводородъ амиленъ можно имѣть чистымъ, а во вторыхъ реакція уплотненія сѣрной кислотой этого углеводорода протекаетъ довольно чисто и діамилень получающійся достаточно однородный, судя по его физическимъ свойствамъ. Амиленъ, служившій для моихъ опытовъ приготовлялся изъ диметиль-этиль карбинола, частью полученнаго изъ химической фабрики Кальбаума въ Берлинѣ и частью приготовленнаго по способу Вышнеградскаго. Амиленъ для приготовления спирта былъ приготовленъ въ здѣшнемъ фармацевтическомъ институтѣ разложеніемъ продажнаго амиловаго спирта хлористымъ цинкомъ. Часть углеводорода переходящую при 22° — 45° С. я обработалъ въ склянкѣ, съ хорошо притертой пробкою, емкости приблизительно одного литра, разбавленной сѣрной кислотой (1 объемъ H_2S^0 и 1 объемъ H_2^0). 600 куб. сант. этой кислоты и 300 куд. сант. названнаго амилена

я смѣшалъ при охлажденіи въ охладительной смѣси изъ толченнаго льда и поваренной соли и положилъ горизонтально при частомъ взбалтываніи. Приблизительно черезъ полчаса половина углеводорода соединилась съ сѣрной кислотой. Амилосѣрную кислоту я отдѣлилъ отъ нераствореннаго углеводорода и смѣшалъ съ двойнымъ объемомъ воды со льдомъ. Кислую жидкость я перенесъ въ соотвѣтствующую колбу и прибавилъ черезъ воронку съ краномъ крѣпкій растворъ ѣдкаго натра; при этомъ жидкость нагрѣвалась и алкоголь началъ перегоняться. Перегонъ фракціонировалъ я нѣсколько разъ, отдѣляя такимъ образомъ образовавшійся амиленъ и діамилень. Фракціанировку продолжалъ я до тѣхъ поръ, пока не получилъ карбиноль съ постоянной точки кипѣнія $+102^{\circ}$ С. и точки замерзанія и плавленія -12° С.¹⁴⁾ Триметиль-этиль карбиноль фабрики Кальбаума я также подвергъ дробной перегонкѣ до полученія фракціи съ вышеуказанной точки кипѣнія замерзанія и плавленія. Изъ такого-то спирта я приготовилъ сначала триметиль-этиленъ по способу Эльтекова¹⁵⁾. Для чего спиртъ я смѣшалъ съ разбавленной сѣрной кислотой (1 вѣс. часть сѣрной кислот. и 1 вѣс. ч. перегн. воды), причемъ произошло полное раствореніе спирта. Полученная смѣсь перегонялась на открытомъ огнѣ. Въ колбѣ осталось кислая жидкость и весьма изначительное количество діамилена. Полученный нечистый триметиль-этиленъ для отдѣленія отъ примѣшанаго третичнаго амиловаго спирта я промывалъ нѣсколько разъ холодной водой и послѣ стоянія надъ новымъ количествомъ воды, отдѣлилъ его, высушилъ надъ хлористымъ кальціемъ и перегонялъ надъ металлическимъ натріемъ до тѣхъ поръ, пока натрій не неизмѣнился и не получился углеводородъ, кипящій при $36,8^{\circ}$ — 37° С.

Изъ этого углеводорода именно я приготовилъ

діамилень, чтобы избѣгать частое запаиваніе трубокъ я пользовался методу Erlenmeyer'a¹⁶), который по своему существу не отличается отъ способа Вышнеградскаго. Для этого я каждый разъ смѣшивалъ 50 смм. чистаго триметиль-этилена съ постоянной точкою кипѣнія съ 100 смм. разбавленной сѣрной кислотой уд. вѣс. 1,64. (2 объема H_2SO_4 и 1 объемъ H_2O). Триметиль этиленъ и сѣрную кислоту передъ смѣшеніемъ я охлаждалъ въ охлаждающей смѣси изъ снѣга и поваренной соли. Къ сѣрной кислотѣ въ объемистой банкѣ съ хорошо притертой пробкѣ я прибавлялъ охлажденный триметиль-этиленъ. Банку съ смѣсью углеводорода и кислоты я временами взбалтывалъ; весь триметиль-этиленъ черезъ часъ растворялся, а потомъ началъ выдѣляться масляный слой. Этотъ слой я отдѣлилъ въ дѣлительной воронкѣ отъ кислоты, тщательно промывалъ нѣсколько разъ перегнанной водой съ прибавленіемъ небольшого количества щелочи, высушивалъ надъ плавленнымъ хлористымъ кальціемъ и перегнавъ нѣсколько разъ повторялъ я ту-же операцію нѣсколько разъ въ присутствіи металлическаго натрія, пока послѣдній не остался блестящимъ; послѣ этого я фракціонировалъ прибавивъ маленькій кусочекъ метал. натрія. При перегонкѣ получились слѣдующія фракціи: Отъ 40—53° С., отъ 153 до 163 отъ 163—172° С. Фракціи отъ 153 до 163 и отъ 163 гр. до 172° С. я такъ долго фракціонировалъ, пока не выдѣлилъ всю фракцію кипящую при 154—156° С. Определеніе удѣл. вѣса этого углеводорода дало слѣдующее:

Вѣсъ объема воды при 0° = 2,995
 Вѣсъ такого объема углеводорода при 0° = 2,3459
 Отсюда высчитанъ уд. вѣсъ при 0° = 0,7833.

Шнейдеръ нашелъ удѣл. вѣсъ при 0° = 0,8416. Вауер при 0° = 0,7777. Вышне-

градскій 0,783. Дмитріевъ 0,784. Ермолаевъ 0,785.

Слѣдовательно діамилень добытый нами по точкѣ кипѣнія и по удѣл. вѣсу тождественно съ діамиленомъ, полученнымъ Вышнеградскимъ.

Изъ фракціи, кипящей при 40—153° С. послѣ продолжительной перегонки удалось отдѣлить только сравнительно весьма малое количество діамиленна, кипящаго при 154—156° С. Изъ остальнаго количества дробной перегонкою отдѣлить діамилень уже нельзя. Для того-же, чтобы выяснитъ состоитъ ли эта фракція изъ діамилена и триметиль-этилена какъ можно было проще всего полагать, или изъ какого-нибудь другого полимернаго углеводорода я поступилъ слѣдующимъ образомъ: Къ большому количеству этого углеводорода я добавилъ излишекъ сильно дымящейся соляной кислоты въ широкой банкѣ и далъ стоять три недѣли; потомъ снялъ углеводородъ сифономъ, промылъ нѣсколько разъ водою и далъ стоять хлоропродуктъ съ водою.

Спустя одного мѣсяца я отдѣлилъ углеводородъ, имѣющей еще запахъ третичнаго хлористаго амиленна отъ воды — (вода имѣла сильно кислую реакцію и пахло амиловымъ спиртомъ) — и обработалъ нагрѣвая въ колбѣ съ обратнымъ холодильникомъ съ 20 процентнымъ воднымъ растворомъ углекислаго калия въ продолженіи 12 часовъ. Послѣ этого отдѣлилъ я углеводородъ отъ пахучаго раствора и убѣдился, что въ немъ не содержится хлора. Въ растворѣ углекислаго калия можно было доказать присутствіе хлора азотнокислымъ серебромъ. Углеводородъ я промылъ водою нѣсколько разъ, высушилъ надъ хлористымъ кальціемъ и перегналъ при раньше описанныхъ условіяхъ. Онъ на чисто перегонялся при 154—156° С.

Вѣсъ объема воды при 0° = 2,996
 Вѣсъ так. объем. углеводорода при 0° = 2,346
 Отсюда вычисленъ уд. вѣс при 0° = 0,7843.

Сожиганіе съ окисью мѣди дало слѣдующее.
 Вещества было взято 0,118 гр. получилось
 0,369 гр CO² и 0,1512 воды.

Въ процентахъ:

Найдено	Вычислено для C ₁₀ H ₂₀
C = 85,36	C = 85,71
H = 14,10	H = 14,29.

На основаніи этихъ данныхъ, полученныхъ при опредѣленіи точки кипѣнія, удѣл. вѣса и анализа мы можемъ предполагать, что этотъ углеводородъ діамилень и что фракція, кипящая отъ 40—153° С. состоитъ изъ смѣси триметилъ-этилена и того же діамилена въ такихъ отношеніяхъ, что они дробной перегонкою трудно отдѣляются. Остатокъ отъ фракціи, кипящей отъ 163—172° С. я фракціонировалъ еще нѣсколько разъ, чтобъ выдѣлить mogućия, въ ней быть три- и тетраметилъ. Послѣ фракціонировки дѣйствительно получилось фракція кипящая отъ 245—248° С. Для этого углеводорода былъ опредѣленъ удѣл. вѣсъ.

Вѣсъ объема воды при 0° С. = 2,995
 Вѣсъ того же объема углеводорода при 0° С. = 2,4265
 Отсюда высчитанъ уд. вѣс. при 0° С. = 0,8098.

Судя по точкѣ кипѣнія и по удѣлн. вѣсу можно предполагать, что этотъ углеводородъ есть тріамилень добытый Вауер'омъ¹⁷⁾.

Чтобъ убѣдиться подвергается-ли діамилень добытый по способу Erlenmeyer'a какому нибудь измѣненію подъ вліяніемъ кислорода или нѣтъ я наполнилъ 10 литровую бутылку водою и опредѣленнымъ количествомъ діамилена; почти всю воду вытѣснили чистымъ кислородомъ. Въ прикосновеніи

съ кислородомъ діамилень оставили въ продолженіи 6 мѣсяцевъ. По отдѣленію воды отъ діамилена въ первой небыло замѣтно никакого измѣненія. Исслѣдованіе показало, что въ ней ничего не примѣшено и нерастворено. Такъ же и самъ діамилень остался неизмѣненнымъ; онъ имѣлъ тотъ-же самый удѣл. вѣсъ и ту-же самую точку кипѣнія. Вѣсъ взятаго діамилена былъ тотъ-же за исключеніемъ потери происшедшей при промываніи.

По этимъ фактамъ можно смѣло сказать, что діамилень добытый по способу Erlenmeyer'a не измѣняется подъ вліяніемъ чистаго кислорода.

Діамилень перегоняющійся при 154—156° С. и имѣющій уд. вѣсъ 0,7833 служилъ исходнымъ матеріаломъ для приготовленія дальнѣйшихъ производныхъ.

Присоединеніе хлористаго водорода къ діамилену.

Приготовленіе хлористоводороднаго діамилена производилось въ запаянныхъ трубкахъ. Для этого углеводородъ выше упомянутаго происхожденія нагрѣвали съ избыткомъ дымящейся хлористо-водородной кислоты въ воздушной банѣ при 160° С. въ продолженіи 6 часовъ. Хлористо-водородная кислота приготовлена была насыщеніемъ чистой соляной кислоты хлористымъ водородомъ при — 20° С.

Присоединеніе хлористаго водорода въ этихъ условіяхъ происходитъ довольно медленно. Въ трубкахъ всегда остается послѣ нагрѣванія два слоя, изъ которыхъ верхній бываетъ окрашенъ въ слабозелтый цвѣтъ.

Верхній слой тщательно промывали перегнаной водою и сушили надъ хлористымъ кальціемъ. Полученный продуктъ подвергли неоднократной дроб-

ной перегонкѣ въ разрѣженномъ пространствѣ. При 19 мм. давленія получились слѣдующія 1) 40—60° С. 2) отъ 60—80° С., отъ 3) 80—87° С. фракціи.

Часть переходящую при 80—87° С. перегнали еще нѣсколько разъ и наконецъ выдѣлилась изъ нея порція съ постоянной точкой кипѣнія отъ 87°—89° С. при 19 мм. давленія. Низко кипящія части вновь запаляли въ трубки съ сильно дымящейся хлористо-водородной кислотой, промывали, высушивали надъ хлористымъ кальціемъ и подвергли вышеуказанной обработкѣ и получили тѣ-же самыя фракціи. Высококипящую часть, то есть часть кипящая при 87—89° С. подъ 19 мм. давленіемъ я собиралъ отдѣльно присоединяя къ прежней части. Низкокипящую часть я обрабатывалъ вышеуказаннымъ порядкомъ хлористо-водородною кислотой до тѣхъ поръ, пока она вся не вошла въ реакцію и не дала соединенія съ точкой кипѣнія 87—89° С. подъ 19 мм. давленія. Этотъ продуктъ и есть хлористо-водородный діамилень. Онъ представляетъ собою безцвѣтную жидкость съ слабымъ ароматнымъ запахомъ. О постоянствѣ его можно судить изъ того, что онъ послѣ 3 недѣльнаго стоянія въ запаянныхъ трубкахъ окрасился въ слабо розовый цвѣтъ, при открываніи трубокъ выдѣляется незначительное количество хлористаго водорода. При опредѣленіи удѣльнаго вѣса этого хлористо-водороднаго діамиленна получились слѣдующія данныя:

Объемъ воды вѣсить при 0° С.	= 2,995
Тотъ-же объемъ хлорюра при 0° С.	= 2,699
Объемъ воды вѣсить при + 14,5 С.	= 2,993
Тотъ-же объемъ хлорюра при 14,5 С.	= 2,662
Отсюда вычисленъ уд. вѣс. при 0° С.	=
= 0,9011 при + 14,5° С.	= 0,8894.

Для опредѣленія углерода и водорода я употребилъ хлорюръ свѣжо прегнаный съ вышеуказанной точкой кипѣнія и извѣстнымъ удѣльнымъ вѣсомъ.

Взято было 0,127 гр. вещества; при сжиганіи съ окисью мѣди получилось 0,315 CO² и 0,270 воды.

Отсюда въ процентахъ

Найдено	Вычислено для C ₁₀ H ₂₁ Cl.
C = 67,70	C = 68,03
H = 11,81	H = 11,85.

Содержаніе хлора въ хлорюрѣ опредѣлено было по способу Каріуса. Для этого вещество съ азотной кислотой и азотно-кислымъ серебромъ было нагрѣто въ запаянныхъ трубкахъ 10 час. при температурѣ 180° С.

I опытъ, взято 0,51 гр. хлоріора изъ котораго получено хлористаго серебра 0,4108.

Въ процентахъ

Найдено	Вычислено для C ₁₀ H ₂₁ Cl.
Cl. = 19,92	Cl. = 20,12

II опытъ, взято 0,324 гр. хлорюра и получено изъ него хлористаго серебра 0,268 гр.

Въ процентахъ

Найдено	Вычислено для C ₁₀ H ₂₁ Cl.
Cl. = 20,03	Cl. = 20,12.

Среднее изъ обоихъ опытовъ = 19,98 проц.

Изъ приведенныхъ анализовъ можно вывести то заключеніе, что при дѣйствіи хлористоводородной кислоты вышеуказанной крѣпости на діамилень получается, какъ можно было ожидать, хлоропродуктъ діамиленна съ постоянной точкой кипѣнія въ разрѣженномъ пространствѣ и довольно постояннаго состава, такъ какъ хлорюръ началъ замѣтно разлагаться только черезъ три недѣли. Сумма приведенныхъ опытовъ кромѣ того и доказываетъ вѣрность предполагаемой формулы:

По опытамъ	По теории для $C_{10}H_{21}Cl$.
C = 67,70	C = 68,03
H = 11,81	H = 11,85
Cl. = 19,98	Cl. = 20,12.

Тотъ-же самый хлорюръ получается и при долгомъ стояніи діамилена съ дымящейся хлористо-водородной кислоты при обыкновенной температурѣ. Черезъ 10 дней приблизительно одна треть діамилена вступаетъ въ соединеніе и даетъ хлоропродуктъ съ такой-же точкой кипѣнія.

Отношеніе діамилена къ іодистому водороду.

Іодистое производное я приготовилъ во первыхъ запаивая діамилень съ уксусной кислотой, насыщенной іодистымъ водородомъ при $-20^{\circ}C$. въ трубкахъ. Реакція шла довольно медленно, но послѣ нагрѣванія въ продолженіи 6 часовъ при $160^{\circ}C$. весь діамилень растворился въ уксусной кислотѣ и окрасился въ темнобурый цвѣтъ. Послѣ прибавленія къ раствору іодюру воды, іодюръ началъ выдѣляться въ видѣ тяжелаго слоя. Этотъ послѣдній былъ отдѣленъ и промывался нѣсколько разъ водою, тщательно взбалтывая съ нею, чтобы избавиться отъ уксусной кислоты, а затѣмъ высушивался надъ хлористымъ кальціемъ и фракціонировался. Этотъ способъ не удобенъ, тѣмъ, что для промыванія іодюра требуется громадное количество воды и по этому приходится тратить дорогой матеріалъ, такъ какъ капли іодюра остаются взвѣшенными въ водѣ; кромѣ того получается малое количество какого-то вышекипящаго соединенія. Этой послѣдней примѣси не получается при обработкѣ діамилена крѣпкой іодистоводородной кислотой. Іодистоводородная кислота для указанной

цѣли приготовилась по способу Л. Мейера, насыщая воду іодистымъ водороднымъ газомъ при $-20^{\circ}C$. Полученный вторымъ способомъ продуктъ промытый и высушенный, при дробной перегонкѣ въ разрѣженномъ пространствѣ подъ давленіемъ 16 mm. былъ раздѣленъ на слѣдующія фракціи: 1) $50-60^{\circ}C$., 2) $60-70^{\circ}C$., 3) $70-80^{\circ}C$., 4) $80-90^{\circ}C$., 5) $90-100^{\circ}C$., 6) $100-110^{\circ}C$., 7) $110-118^{\circ}C$.

Порція, порегоняющаяся при $110-118^{\circ}C$. при фракціонировкѣ выдѣлила фракцію, кипящую отъ $114-116^{\circ}C$. при томъ же давленіи. Изъ іодюра, приготовленнаго изъ уксусной кислоты, насыщенной іодистымъ водородомъ, получается какъ выше сказано, еще часть съ точкою кипѣнія $117-140^{\circ}C$. при 16 mm. давленія. По этой причинѣ я не приготовлялъ іодюръ такимъ образомъ, чтобы избѣжать возможныхъ ошибки. Съ нижекипящими фракціями поступили какъ и при приготовленіи хлористо-водороднаго соединенія, т. е, запаивали повторно въ трубки и очищали продукты реакціи вышеуказаннымъ путемъ, пока весь діамилень не далъ соединенія. Я еще приготовлялъ іодистоводородный діамилень, насыщая углеводородъ іодистымъ водороднымъ газомъ при $-20^{\circ}C$. до тѣхъ поръ, пока діамилень еще поглощалъ его, потомъ запаивалъ діамилень въ заранѣе охлажденные трубки, прибавляя туда дымящей іодистоводородной кислоты и нагрѣвалъ. Насыщеніе было почти полное и іодистаго водорода почти не оставалось. Первые фракціи іодюра были темнобураго цвѣта, слѣдующія съ болѣе высокой точкою кипѣнія были свѣтлѣе, а часть кипящаго отъ $114-116^{\circ}C$. при 16 mm. давленія была окрашена въ слабо розовый цвѣтъ. Іодюръ въ запаиваемыхъ трубкахъ не измѣняется замѣтно даже въ продолженіи 4 мѣсяцевъ. Онъ не выдѣлялъ іодистый водородъ и не окрасился темнѣе. Іодистое производное діамилена, тяжелѣе воды при промываніи онъ падаетъ

громадными каплями на дно склянки, образуя тамъ тяжелый слой. При опредѣленіи удѣльн. вѣс. іодо-производнаго діамилена мы получили слѣдующія данныя:

Объемъ воды вѣситъ при 0°C. = 2,995.
 Тотъ-же объемъ іодюра при 0°C. = 3,742.
 Объемъ воды вѣситъ при $+14,5^{\circ} \text{C.}$ = 2,993.
 Тотъ-же объемъ іодюра при $+14,5$ = 3,683.

Отсюда вычисленъ уд. вѣс. при 0°C. = 1,249,
 при $+14,5^{\circ} \text{C.}$ = 1,234.

Іодистоводородное производное діамилена, имѣющее такую точку кипѣнія и такой уд. вѣс., служить для опредѣленія углерода, водорода и галоида.

I. Взято было вещество 0,130 гр., при сжиганіи съ окисью мѣди оно дало 0,202 CO_2 и 0,095 воды.

II. Взято 0,134 вещества, получено при сжиганіи съ окисью мѣди 0,2105 CO_2 и 0,105 H_2O . — Отсюда въ процентахъ:

Найдено		Вычислено для
I.	II.	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{J.}$
C. = 42,76;	42,83;	42,86;
H. = 8,02;	8,07;	8,10.

Содержаніе іода въ іодистоводородномъ діамиленѣ было опредѣлено по способу Кариуса. Вещество нагрѣвали съ азотнокислымъ серебромъ и съ азотной кислотой въ продолженіи 6 часовъ при 180°C. — Разложеніе было полное.

I. Взято было 0,434 іодюра. Полученно іодистаго серебра = 0,394 гр.

II. Взято было 0,523 гр. іодюра. Полученно 0,486 гр. іодистаго серебра.

Отсюда вычисленъ іодъ въ процентахъ:

I	II	Вычислено для $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{J.}$
J = 48,85;	48,84;	49,04.

Изъ этихъ анализовъ мы можемъ заключать, что діамилень вполне вошелъ съ іодистымъ водородомъ въ соединеніе и что полученный іодюръ діамилена имѣетъ формула $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{J.}$

Анализы дали слѣдующія числа.	По теоріи для $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{J.}$ вычисляется.
C = 42,79	C = 42,86
H = 8,04	H = 8,10
J = 48,85.	J = 49,04.

Приготовление бромисто водороднаго діамилена

Діамилень относится къ бромистому водороду какъ и къ іодистому. Діамилень сначала такъ долго насыщался при -20°C. бромистымъ водородомъ, пока еще поглощался этотъ газъ, но такъ какъ при соединеніи не было полное, то я его запалялъ въ трубки и нагрѣвалъ въ воздушной банѣ при 160°C. съ прибавленіемъ дымящейся бромисто водородной кислоты. Послѣ 6 часоваго нагрѣванія продукты реакціи были промыты, высушены и перегнаны. Получились фракціи 1) $40-63^{\circ} \text{C.}$, 2) $63-80^{\circ} \text{C.}$ и 3) $80-98^{\circ} \text{C.}$ при 18 mm. давленія. Часть, кипящую $80-98^{\circ} \text{C.}$ при 18 mm. давленія фракціонировалъ нѣсколько разъ и получили часть кипящую отъ $99-101^{\circ} \text{C.}$ при 18 mm. давленія. Бромисто водородный діамилень представляетъ собою жидкость почти безцвѣтную съ слабымъ своеобразнымъ запахомъ, не разлагающуюся замѣтно при весьма продолжительномъ стояніи въ запаянныхъ трубкахъ. Низкокипящіе перегоны я снова запаивалъ съ кислотой и нагрѣвалъ; діамилень такимъ образомъ постепенно былъ весь введенъ въ соединеніе.

Удѣльный вѣсъ фракціи съ постоянной точкой кипѣнія $99-101^{\circ} \text{C.}$ слѣдующій.

Объемъ воды вѣситъ при 0°	= 2,995
Такой объемъ бромюра при 0°	= 3,264
Объемъ воды вѣситъ при + 18° С.	= 2,991
Такой-же объемъ бромюра при + 18° С.	= 3,207
Отсюда удѣл. вѣсъ при 0° С. = 1,0420; при + 18° С.	= 1,0071.

Бромюръ съ вышеуказанной точки кипѣнія и опредѣленнымъ удѣльнымъ вѣсомъ служилъ для опредѣленія углерода, водорода и брома.

I. Взято было для опредѣленія углерода и водорода 0,118 гр. бромюра; получено 0,231CO² и 0,099H₂O.

II. Взято было 0,223 гр. бромюра; получено 0,437CO² и 0,190H₂O.

Отсюда въ процентахъ

I.	II.	Вычис. для C ₁₀ H ₂₁ Br.
C. = 53,38;	53,40;	C. = 53,91;
H. = 9,31;	9,50;	H. = 9,55.

Содержаніе брома была опредѣлено по способу Кариуса при 180° С.

I. Бромюра было взято 0,370 гр., получено бромистаго серебра 0,318 гр.

II. Взято бромюра 0,447 гр., получено 0,383 гр. бромистаго серебра.

Отсюда въ процентахъ:

I.	II.	Вычисл. для C ₁₀ H ₂₁ Br.
Br. = 36,40;	36,43;	36,51.

На основаніи этихъ данныхъ, несомнѣнно что формула для нашего бромюра діамилена C₁₀H₂₀ Br.

Найдено.	Вычислено для C ₁₀ H ₂₁ Br.
C = 53,39	C = 53,91
H = 9,40	H = 9,58
Br. = 36,41.	36,51.

Отношеніе хлористоводороднаго діамилена къ спиртовому ѣдкому кали.

100,0 гр. хлорюра діамилена кипятѣли въ продолженіи 12 ч. спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали въ колбѣ съ обратнымъ холодильникомъ. Ёдкаго кали было взято столько, чтобы на каждую частицу хлора приходилось 2 частицы ѣдкаго кали. Къ спиртовому раствору ѣдкаго кали и хлорюра діамилена послѣ кипяченія было добавлено большое количество воды, причемъ на поверхность всплылъ слабо окрашенный углеводородъ. Углеводородъ былъ хорошо промытъ нѣсколько разъ перегнаной водой, высушенъ надъ хлористымъ кальціемъ. При ислѣдованіи реакціей Бейльштейна на хлоръ, послѣдняго не оказалось въ немъ. Углеводородъ былъ перегнанъ и оказался съ точкой кипѣнія 154—156° С.

Удѣльный вѣсъ углеводорода найденъ слѣдующій:
Объемъ воды вѣситъ при 0°С = 2,996.

Тотъ-же объемъ углеводорода при 0°С = 2,338.

Отсюда вычисленъ уд. вѣсъ для углеводора при 0°С = 0,7835 т. е. совершенно такой, какой былъ удѣльный вѣсъ исходнаго вещества.

0,123 гр. углеводорода при сжиганіи съ окисью мѣди дали 0,386 CO² и 0,157 H₂O.

Въ процентахъ	Вычислено для C ₁₀ H ₂₀ .
C = 85,36;	C = 85,71;
H = 14,22;	H = 14,29.

По точкѣ кипѣнія и по уд. вѣсу и также на основаніи данныхъ органическаго анализа оказалось, что это ни что иное какъ діамилентъ полученный обратно.

О приготовленіи новаго спирта изъ галоидоводородныхъ соединеній діамилена.

При обработкѣ чистаго іодюра діамилена влажной окисью серебра получилось вещество съ явственнымъ

запахомъ камфоры и плѣсени съ какимъ то ароматическимъ отѣнкомъ. Реакція производится такъ: колба содержащая влажную окись серебра охлаждалась и потомъ прибавили іодюръ. Реакція при этихъ условіяхъ происходитъ медленно. Послѣ обработки влажной окисью серебра іодистоводороднаго діамилена, прибавили въ колбу чистой воды и отогнали вещество. Отгонъ состоялъ изъ двухъ слоевъ. Верхній слой былъ снятъ, водная жидкость была пересыщена поташемъ. Изъ этой водной жидкости выдѣлилось не большое количество вещества, это вещество я присоединилъ къ нерастворенному слою. Вещество это было высушено плавленнымъ поташемъ и перегнано.

Первая часть мутнѣла отъ выдѣляющейся при перегонкѣ воды. Такъ какъ при каждой послѣдующей перегонкѣ выдѣлялись капли воды, то весьма вѣроятно, что полученное вещество образуетъ гидратъ и по этому удаленіе воды происходитъ медленно. Только послѣ нагрѣванія вещества въ продолженіи 3 дней на водяной банѣ съ баритомъ оно перегонялось безъ выдѣленія воды. Оно начало кипѣть приблизительно при 150° С. При послѣдующихъ фракціонировкахъ получилась порція кипящая $154—156^{\circ}$ С., представляющая собою, какъ можно полагать по точкѣ кипѣнія и по нижеслѣдующему удѣл. вѣсу ни что иное, какъ діамилень.

Вѣсъ объема воды при 0° С = 2,995.

Вѣсъ объема углеводорода при 0° С = 2,3465.

Отсюда вычисленъ уд. вѣсъ при 0° = 0,7835. Потомъ получалась малая промежуточная порція, кипящая отъ $160—168^{\circ}$ С., которая какъ я полагаю, состоитъ изъ спирта и діамилена. Эта фракція имѣла слабый запахъ камфоры и плѣсени. При повторныхъ перегонкахъ остатка я получилъ фракцію, кипящую отъ $191—192^{\circ}$ С. и 736 мм. баром. стоян. Вещество это сильно пахнетъ камфорою и плѣсенью, имѣетъ

горьковатый, потомъ охлаждающій вкусъ, оно почти нерастворимо въ водѣ. Опредѣленіе уд. вѣса вещества кипящаго при $191—192^{\circ}$ С. дало слѣдующее:

Объемъ воды вѣситъ при 0° = 0,999.

Тотъ же объемъ вещества при 0° = 0,838.

Отсюда вычисленъ уд. вѣсъ при 0° С. = 0,838.

При анализѣ мы получили данныя отвѣчающія формулы $C_{10}H_{21}OH$.

0,176 гр. вещества дали при сжиганіи съ окисью мѣди 0,4895 гр. CO_2 и 0,218 гр. H_2O .

Въ процентахъ

Найдено

С = 75,89

Н = 13,75

Вычислено для $C_{10}H_{21}OH$

С = 75,96

Н = 13,92.

Приготовленный новый спиртъ я предлагаю называть діаминолъ, такъ какъ Бутлеровъ обозвалъ спиртъ, приготовленный имъ изъ изодибутилена — изодибутолъ.

О приготовленіи уретана.

А. Hofmann напелъ, что карбинолъ съ первичными спиртами прямо соединяются въ уретаны. Fr. Gumpert¹⁸⁾ тоже самое доказалъ для вторичныхъ и третичныхъ спиртовъ. Эта реакція служитъ въ настоящее время для доказательства присутствія спиртового характера вещества или присутствія гидроксила. Для полученія уретана я смѣшалъ полученный діаминолъ съ карбаниломъ въ частныхъ отношеніяхъ. Послѣ 12 часового стоянія при обыкновенной температурѣ образовалась капицеобразная кристаллическая масса. Кристаллы промыли сначала холоднымъ бензоломъ и хорошо отжали фильтровочной бумагой. Сухіе безъ запаха кристаллы легко растворяются въ эфирѣ, изъ котораго они выкристаллизовываются при медленномъ

испареніи эфира на воздухъ въ красивыхъ иглахъ; въ разбавленномъ спиртѣ они растворяются труднѣе и выкристаллизовываются изъ него въ разрѣженномъ пространствѣ и на воздухѣ также въ видѣ иголочекъ, какъ и изъ эфира; при медленномъ испареніи спирта на воздухѣ они отлагаются тонкимъ слоемъ по стѣнкамъ кристаллизаціонной чашки. Кристаллы не плавятся возгоняются при $+214^{\circ}\text{C}$. и отлагаются на стѣнкахъ трубки. Анализъ кристалловъ далъ слѣдующее:

Содержаніе азота я опредѣлилъ по способу Dumas'a.

I. Вещества было взято 0,289.

II. Вещества было взято 0,312.

Для вычисленія количества азота я пользовался формулой:

$$V \times \frac{273}{273+t} \cdot \frac{h-w}{760} \cdot 0,001256 \cdot \frac{100}{g};$$

гдѣ

	I.	II.
V. объемъ азота	10 см.	11,5 см.
h. барометр. давленія	447 мм.	447 мм.
t. температура измѣренія . .	19°C .	$17,5^{\circ}\text{C}$.
w. упругость водян. паровъ .	16,34 мм.	14,88 мм.
g. вѣсъ вещества	0,289 гр.	0,312 гр.
0,001256 вѣсъ сс азота.		

Отсюда въ процентахъ:

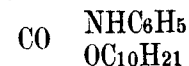
Найдено	Вычислено для
I.	II.
	$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_2$
N = 4,20;	4,18
	4,36.

Углеродъ и водородъ опредѣлены въ другой порціи; вещества взято 0,153 гр., получено $0,415\text{CO}_2$ и $0,134\text{H}_2\text{O}$.

Отсюда въ процентахъ:

Найдено	Вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{O}_2$
C = 74,11	C = 74,18
H = 9,67	H = 9,92.

Изъ этихъ данныхъ можно сдѣлать выводъ, что полученные нами кристаллы представляютъ соединеніе одной частицы карбанила съ діаминоломъ и что формула ихъ слѣдующая:



т. е. соединеніе представляетъ собой діаминоловый эфиръ фениль-карбаминовой кислоты.

Такимъ образомъ изъ вышеизложеннаго мы приходимъ къ выводу, что діамилень, приготовленный по Эрленмейеру изъ такъ называемаго триметил-этилена, какъ непредѣльный углеводородъ образуетъ продукты присоединенія съ галоидоводородными кислотами настолько прочные, что они способны даже превращаться въ другія производныя. Такъ іодистоводородный діамилень превращается, какъ мы видѣли, въ соотвѣтствующій спиртъ. Наконецъ изъ этихъ же галоидоводородныхъ соединеній діамиленна отнятіемъ галоидоводородныхъ кислотъ получается обратно діамилень, по видимому, совершенно сходный съ первоначально взятымъ для изслѣдованія. Это обстоятельство позволяетъ сдѣлать выводъ, что при этомъ углеводородъ не изомеризуется. Получивъ вышеприведенныя данныя съ діамиленомъ вышеупомянутаго происхожденія, т. е. болѣе или менѣе опредѣленнаго строенія, не мало важно было и включить въ кругъ моихъ изслѣдованій діамилены различнаго другого происхожденія. Но такъ какъ тождество нѣкоторыхъ изъ діамиленовъ съ діамиленомъ, мною полученнымъ, уже другими изслѣдователями было доказано, то по этому я считалъ не столь важнымъ останавливаться на этой сторонѣ вопроса.

Вовторыхъ діамилены, извѣстные намъ, почти, всѣ полу чаются при высокой температурѣ, т. е. при тѣхъ условіяхъ, при которыхъ возможны въ теченіи реакціи уплотненія всевозможныя отклоненія; а кромѣ

того эти углеводороды получают при разложении амилового спирта бложения водуотнимающими веществами какъ побочные продукты вмѣстѣ съ другими углеводородами, отъ которыхъ избавиться простой перегонкой если не не возможно, то чрезвычайно трудно; наконецъ и сами діамилены указаннаго происхожденія могли состоять изъ большаго числа изомеровъ, чѣмъ приготовленный по способу Эрленмейера.

Въ виду всѣхъ вышеприведенныхъ причинъ я остановиться на сравненіи діамилена вышеизученнаго мной съ діамиленомъ получающимся по вновь открытому проф. И. Л. Кондаковымъ способу.

Это было особенно желательно въ виду того первыхъ, что углеводородъ по указанному способу получается при обыкновенной температурѣ, т. е. при такихъ условіяхъ, при которыхъ ни одинъ изъ извѣстныхъ діамиленовъ еще не полученъ и при которыхъ слѣдовательно меньше всего возможны различныя побочныя реакціи, способствующія загрязненію приготовленнаго углеводорода.

Во вторыхъ потому, что діамиленъ, этимъ способомъ приготовленный изъ производныхъ съ точно установленнымъ строеніемъ и при помощи реакціи, ходъ которой вполне выясненъ, имѣетъ определенное строеніе.

Въ третьихъ, наконецъ, и потому, что діамиленъ по способу Кондакова полученный до сего времени не сравненъ съ другими извѣстными діамиленами.

Способъ Кондакова, какъ извѣстно, состоитъ въ томъ, что амиленъ изъ третичнаго амилового спирта т. е. триметил-этиленъ содержащій незначительныя примѣси этилметил-этилена въ присутствіи небольшихъ количествъ хлористаго цинка соединяется съ хлористымъ третичнымъ амиломъ въ хлористо водородное соединеніе діамилена, которое отчасти во время самой реакціи уже распадается на діамиленъ и хлористый

водородъ, образующій со взятымъ углеводородомъ хлористый третичный амилъ.

Діамиленъ этотъ отдѣлялся простой фракціонировкой и очищался отъ слѣдовъ хлорсодержащаго соединенія обработкой спиртовой щелочью. Полученный такимъ путемъ діамиленъ имѣетъ точку кипѣнія 154—156° С.

Опредѣленіе удѣльнаго вѣса этого углеводорода дало слѣдующее:

Вѣсъ воды при 0° С.	= 0,999.
Вѣсъ такого объема углеводорода при 0° С.	= 0,785.
Отсюда удѣл. вѣсъ при 0° С.	= 0,7836.

При фракціонировкѣ продуктовъ реакціи хлористаго третичнаго амила на триметилэтиленъ получается всегда высококипящая часть, содержащая хлоръ, т. е. хлористоводородный діамиленъ. Эта порція всегда отдѣлялась и при перегонкѣ въ разрѣженномъ пространствѣ переходила отъ 87—89° С. при 19 мм. давленія.

Опредѣленіе удѣльнаго вѣса этого продукта дало слѣдующее:

Вѣсъ воды при 0° С.	= 0,999.
Такой же объемъ углеводорода при 0° С.	= 0,899.
Отсюда удѣльный вѣсъ при 0° С.	= 0,898.

Опредѣленіе хлора было произведено по способу Каріуса.

I. 0,896 хлорюра дали 0,736 AgCl.

II. 0,714 хлорюра дали 0,588 AgCl.

Отсюда въ процентахъ

I.	II.
Cl = 20,08.	20,06.

При разложеніи этого хлоропродукта спиртовымъ ѣдкимъ кали получается углеводородъ съ точкой кипѣнія 154—156° С. и уд. вѣсомъ 0,7834, т. е. діамиленъ.

Изъ приведенныхъ данныхъ нетрудно видѣть, что

діамилень, полученный по способу Кондакова, по-видимому, тождественъ съ діамиленомъ, приготовленнымъ по способу Эрленмейера. Это становится понятнымъ изъ того, что исходный амилень былъ приготовленъ по способу Эльтекова и въ томъ и въ другомъ случаѣ состоитъ изъ неоднороднаго вещества. Не вдаваясь въ разсмотрѣніе вопроса о строеніи діамиленовъ, необходимо замѣтить то различіе въ реакціи Эрленмейера и Кондакова, что первая изъ нихъ протекаетъ, несмотря на предпринятая предосторожности сложнѣе, ибо всегда при этой реакціи образуется и триамилень, котораго при реакціи Кондакова, если она ведена правильно, никогда не замѣчается.

Объ отношеніи изодибутилена къ голоидоводороднымъ кислотамъ.

Такъ какъ изодибутилень является ближайшимъ нисшимъ гомологомъ діамилена, то я попытался для него приготовить такія соединенія какъ и для діамилена.

Изодибутилень приготовлялъ я по способу А. Бутлерова¹⁹⁾ смѣшивая 2 объем. разбавленной сѣрной кислоты съ 1 объем. триметилъ-карбинола (H_2SO_4 1 вѣс. ч. H_2O 1 вѣс. ч.). Жидкость подвергалась нагрѣванію на водяной банѣ въ теченіи сутокъ. При обыкновенной температурѣ эта смѣсь не измѣнялась, уже въ первыя минуты нагрѣванія оно мутнѣетъ; на ея поверхности всплываетъ масло; главная часть его выдѣляется въ теченіи первыхъ 4—5 час. позже однако-жъ количество его еще немного прибываетъ. Въмѣсто триметила-карбинола бралъ Бутлеровъ приблизительно такое-же количество жидкаго изобутилена и смѣшивалъ съ сѣрной кислотой указанного разведенія оставляя до полного растворенія въ запаянныхъ трубкахъ, и взбалтывая отъ времени до времени. Въ теченіи сутокъ или двухъ происходитъ полное раствореніе изобутилена а послѣ чего густоватая прозрачная жидкость подвергается въ тѣхъ же трубкахъ суточному нагрѣванію до 100°C . Нагрѣваніе смѣси до растворенія изобутилена невыгодно, потому, что въ этомъ случаѣ реакція менѣе чиста и получается вмѣстѣ съ изодибутиленомъ, замѣтное количество продуктовъ высшей полимеризаціи.

Маслообразный продукт полученный тѣмъ или другимъ способомъ промывался водой, высушивался взбалтываніемъ сначала съ поташемъ и хлористымъ кальціемъ, а потомъ фосфорнымъ ангидридомъ и подвергался кипяченію съ металлическимъ натріемъ въ колбѣ обратнымъ съ холодильникомъ. При этомъ уходитъ черезъ холодильникъ нѣкоторое количество неуплотненного изобутилена, который былъ растворенъ въ массѣ жидкаго углеводорода; натрій сначала синѣетъ съ поверхности потомъ покрывается буроватой корой, наконецъ послѣ 2—3 часовъ кипѣнія, онъ обнаруживаетъ металлическую ярко блестящую поверхность. Слитый съ него углеводородъ подвергается повторнымъ дробнымъ перегонкамъ, посредствомъ которыхъ легко выдѣляется самая большая часть его съ точкой кипѣнія $102—104^{\circ}$ С. и остается нѣкоторое количество болѣе уплотненныхъ углеводородовъ съ высшей точкой кипѣнія. Чистаго изодибутилена Бутлеровъ получилъ такимъ образомъ около 65% по отношенію къ употребленному триметил-карбинолу, т. е. около 65% того количества, которое должно было получаться по теоріи, если бы весь изобутиленъ выдѣленный изъ триметилъ карбинола превращался начисто въ изодибутиленъ. Температура кипѣнія совершенно чистаго изодибутилена оказалась лежащей при $+102,5^{\circ}$ С. при высотѣ барометра 756 мм. Бутлеровъ хотя приготовилъ хлорюръ и іодюръ изодибутилена, но въ чистомъ видѣ онъ ихъ не имѣлъ. Хлорюръ готовилъ онъ запаивая съ дымящей хлористоводородной кислотой изодибутиленъ, а іодюръ при пропускании іодистаго водорода черезъ изодибутиленъ до тѣхъ поръ, пока онъ больше не поглощался. Лермонтова²⁰⁾ получила изодибутиленъ, нагревая въ трубкахъ съ окисью металловъ щелочныхъ земель изобутиленъ и триметил-карбинолъ и нашла, что этотъ углеводородъ удобнѣе всего получается при нагреваніи смѣси окиси кальція съ изобутиленомъ и триметил-карбиноломъ до 100° С.

Изобутиленъ, кипящий отъ $110—113^{\circ}$ С., получали Gentil и Malbot²¹⁾, пропуская хлористый водородъ черезъ смѣсь изобутиловаго спирта и хлористаго цинка при нагреваніи. При этой реакціи образуется большое количество полибутиленовъ и немного хлористаго бутила. Одинъ хлористый цинкъ дѣйствуетъ такъ же немедленѣе, а при взаимномъ дѣйствіи хлористаго водорода и хлористаго цинка реакція происходитъ особенно сначала весьма сильно. Бутиленъ и бутанъ выдѣляются при вспышкахъ, но это выдѣленіе скоро прекращается. Эту бурную реакцію можно вызвать произвольно, если къ смѣси изобутиловаго спирта и хлористаго цинка добавить хлористый бутиль; хлористый бутиль при реакціи распадается. Продолжительность реакціи зависитъ отъ количества хлористаго бутила; а отъ этого обстоятельства зависитъ и составъ полученныхъ углеводородовъ. Смѣсь углеводородовъ состоитъ изъ триметил-метана, изобутилена, изобутила и хлористый триметил-метана и различныхъ полимеровъ бутилена. Изодибутиленъ кипитъ отъ 110 до 113° С. при 768 мм. давленія. Съ хлоромъ даетъ онъ въ темнотѣ при 12° С. соединенія $C_8H_{15}ClCl_2$; $C_{12}H_{22}Cl_2Cl_2$.

Названные авторы²²⁾ получили также изодибутиленъ, дѣйствуя хлористоводородной кислотой на изодибутиловый спиртъ. Изъ приведеннаго видно, что изодибутиленъ, приготовленный послѣднимъ способомъ, нечистъ и не могъ служить для нашихъ цѣлей, какъ и діамилень, приготовленный аналогичными способами.

По этому я приготовлялъ изодибутиленъ по способу Бутлерова, дѣйствуя на триметил-карбинолъ разбавленной сѣрной кислотой. Полученный изодибутиленъ былъ также обработанъ, какъ это дѣлалъ Бутлеровъ и потомъ фракціонировался. Фракція, переходящая при $102—104^{\circ}$ С. при высотѣ барометра 756 мм. подвергнута дробной перегонкѣ и изъ нея былъ выдѣленъ изобутиленъ чистый. Остальная часть угле-

водорода кипѣла отъ 104—178° С.; изъ нихъ можно было выдѣлить фракцію, кипящую отъ 110—113° С., которая какъ можно полагать, представляетъ собою изодибутилень, полученный Gentil'омъ и Malbot'омъ, т. е. смѣсь изодибутилена съ трибутиленомъ.

Опредѣленіе удѣльнаго вѣса изодибутилена, кипящаго при 102,5° С., дало слѣдующее:

Вѣсъ воды при 0° С. = 2,995.
Вѣсъ такого же объема углеводорода при 0° С. = 2,205.
Вѣсъ объема воды при + 14,5° С. = 2,993.
Вѣсъ такого же объема изодибут. при 14,5° С. = 2,159.

Отсюда удѣл. вѣсъ для изодибутилена при 0° С. = 0,736, при + 14,5° С. = 0,721. По Бутлерову удѣльный вѣсъ при 0° С. = 0,734.

Сожиганіе углеводорода съ окисью мѣди дало слѣдующее:

I. Взято 0,148 гр. углеводорода; получено 0,4638 гр. CO₂ и 0,1901 гр. H₂O.

II. Взято 0,169 гр. углеводорода; получено 0,5299 CO₂ и 0,2173 гр. H₂O.

Отсюда въ процентахъ:

I	II	По теоріи для C ₈ H ₁₆
C = 85,34;	85,56;	C = 85,81.
H = 14,25;	14,28;	H = 14,29.

Изодибутилень представляетъ собою легко подвижную жидкость, ароматическаго запаха. Для добычанія хлорюра служилъ углеводородъ кипящій при 102,5° С. имѣющій уд. вѣсъ при 0° = 0,736. — Для этого пропускали въ изодибутилень хлористый водородъ, такъ долго, пока онъ не былъ насыщенъ, затѣмъ его запаляли въ трубки съ насыщенной при — 20° С. хлористо-водородной кислотой и нагрѣвали на воздушной банѣ въ продолженіе 6 часовъ при 100° С. Послѣ этого трубка была открыта и содер-

жала еще хлористо водородную кислоту ибо еще дымѣла. Хлорюръ, отмытый нѣсколько разъ холодной водой, высушенный хлористымъ кальціемъ былъ перегнанъ въ разрѣженномъ пространствѣ. Вещество начало перегоняться при + 28° С. и 13 мм. давленія. При дробной перегонкѣ самая большая часть кипѣла при 13 мм. давленія при 41° С. Остальное низки кипящее вещество наново запаивали въ трубки и нагрѣвали опять съ соляной кислотой.

Чтобы убѣдиться, какія при промываніи происходят измѣненія хлорюра я поступилъ слѣдующимъ образомъ, я отдѣлилъ сначала хлорюръ отъ водной хлористоводной кислоты, пропускалъ струю сухаго и чистаго воздуха чрезъ него и перегонялъ безъ промывки; при этомъ въ жидкости оказались нижекипящія фракціи, но въ меньшемъ количествѣ, чѣмъ послѣ промыванія. По этому факту можно придти къ заключенію, что изодибутилень не сразу весь вступаетъ въ соединеніе съ HCl. Высоки кипящая часть каждый разъ присоединялась къ полученный раньше.

Анализъ хлористо водороднаго изодибутилена.

Хлорюръ изодибутилена представляетъ собою легко подвижную жидкость со слабымъ запахомъ.

Для опредѣленія уд. вѣса, углерода и хлора послужилъ хлорюръ перегоняющійся при 41° С. и 13 мм. давленія.

Вѣсъ воды при 0° С. = 2,995;
Тотъ же объемъ хлорюра при 0° С. = 2,663;
Вѣсъ воды при + 18° С. = 2,991;
Вѣсъ того объема хлорюра при 18° С. = 2,619.

Отсюда вычисленъ уд. вѣсъ при 0° = 0,8891 и при + 18° С. = 0,8756.

Для опредѣленія углерода и водорода было взято
I = 0,119 гр. и II 0,134 гр. хлорюра

I дали 0,282 CO² и 0,1215 H₂O

II дали 0,3168 CO² и 0,137 H₂O.

Отсюда вычислено въ процентахъ:

I	II	Вычислено для C ₈ H ₁₇ Cl.
C = 64,45;	64,49;	64,65;
H = 11,35;	11,34;	11,45.

Хлоръ былъ опредѣленъ по способу Кариуса.

I 0,384 гр. хлорюра дали при обработкѣ =
= 0,369 AgCl.

II 0,476 гр. хлорюра дали при обработкѣ =
= 0,471 AgCl.

Отсюда вычислено въ процентахъ:

По опыту		По теории для
I	II	C ₈ H ₁₇ Cl.
Cl. = 23,83;	23,85;	23,90.

Отсюда можно вывести, что предполагаемая
формула C₈H₁₇ Cl. вѣрна.

Найдено.	Вычислено.
C = 64,47;	C = 64,65;
H = 11,39;	H = 11,45;
Cl = 23,84;	Cl = 23,90.

Хлорюръ постоянное соединеніе, онъ въ запаяныхъ
трубкахъ замѣтно не измѣнялся даже черезъ 3 мѣсяца.

Присоединеніе іодистоводородной кислоты къ изодибутилу.

Іодюръ я приготовилъ насыщеніемъ изодибутилена
іодистымъ водородомъ, но присоединеніе не было пол-
ное, такъ какъ при фракціонировкѣ выдѣлена была
небольшая низкокипящая часть не содержащая соот-
вѣтствующее формулѣ количество іода.

Іодюръ изодибутилена началъ кипѣть приближи-
тельно 43° С. и 15 мм. давленія. Первые фракціи
были къ у діамилена окрашены въ темно-бурый цвѣтъ,
выпекиющія были болѣе свѣтлыя а фракція кипящая
при 95°—108° С. и 15 мм. давленія была не окра-
шена. Фракцію кипящую отъ 95—108° С. я фракціо-
нировалъ вновь и получалъ іодюръ кипящий отъ 108 до
109° С. при 15 мм. давленія. Нижекипящая фракція
была насыщена іодистымъ водородомъ вновь, потомъ
прибавлено было къ нимъ сильнодымящей водной іодисто-
водородной кислотой и все это запаяно въ трубки и на-
грѣто при 100° С. въ воздушной банѣ. При этомъ
весь углеводородъ вошелъ въ реакцію и получался
постепено высококипящий іодюръ. Такой іодюръ изо-
дибутилена послужилъ намъ для опредѣленія уд. вѣса,
углерода, водорода и іода.

Вѣсъ воды при 0° С.	= 2,995.
Такой же объемъ іодюра при 0° С.	= 3,333.
Вода вѣситъ при + 17° С.	= 2,992.
Такой же объемъ іодюра при + 17° С.	= 3,278.

Отсюда вычисленъ уд. вѣс. при 0° С. = 1,1122
при + 17° С. = 1,0955.

I. При сожиганіи 0,192 гр. іодюра получено
0,2785 CO² и 0,122 H₂O.

II. При сожиганіи съ окисью мѣди 0,216 іодюра
получено 0,3128 CO² и 0,137 H₂O.

Отсюда въ процентахъ:

I.	II.	Для C ₈ H ₁₇ I.
C = 39,53;	39,49;	40,00;
H = 7,05;	7,04;	7,09.

Для опредѣленія іода по способу Кариуса взято:

I. 0,678 гр. іодюра, получено 0,662 AgJ.

II. Для опредѣленія іода по способу Кариуса
было взято 0,665 гр. іодюра, послѣ обработки полу-
чено 0,638 AgJ.

Отсюда въ процентахъ :

I.	II.	Вычислено для $C_8H_{17}J$.
$J = 52,80$;	52,56;	52,91.

Полученныя данныя показываютъ, что процентное содержаніе отвѣчаетъ формулѣ $C_8H_{17}J$.

Найдено	Вычислено
$C = 39,51$;	$C = 40,00$;
$H = 7,04$;	$H = 7,09$;
$J = 52,68$;	$J = 52,91$;

Приготовление бромистоводороднаго изодибутилена.

Изодибутиленъ насыщали бромистымъ водородомъ, что происходило довольно скоро, но такъ какъ присоединеніе не было полное, то этотъ бромюръ запаяли въ трубки съ бромистымъ водородомъ и нагрѣли при $100^{\circ} C$. въ воздушной банѣ. Бромюръ началъ кипѣть при $38^{\circ} C$. и 18 мм. давленія.

Низко кипящая фракція была относительно не велика и почти двѣ трети изодибутилена вполне соединились съ бромистымъ водородомъ. Высококипящая фракція была еле окрашена и перегонялась при $62^{\circ} C$. 18 мм. давленія; низкокипящая фракція запаивали снова въ трубки съ дымящей бромистоводородной кислотой и нагрѣвали при $+100^{\circ} C$. Соединеніе происходило какъ и при приготовленіи хлорюра и іодюра изодибутилена постепенно. Первые фракціи были болѣе окрашены, чѣмъ высококипящая.

Бромюръ изодибутилена представляетъ собою довольно постоянное соединеніе и не измѣняется замѣтно при сохраненіи въ запаянныхъ трубкахъ чрезъ нѣсколько мѣсяцевъ.

Вода вѣситъ при $0^{\circ} C$.	= 2,995.
Такой же объемъ бромюра при $0^{\circ} C$.	= 3,184.
Вода при $+18^{\circ} C$. вѣситъ	= 2,991.
Такой же объемъ бромюра вѣситъ при $+18^{\circ} C$.	= 3,132.

Отсюда вычисленъ уд. вѣсъ при $0^{\circ} = 1,0634$.
а при $+18^{\circ} C$. = 1,0471.

Для опредѣленія углерода, водорода и брома былъ взятъ бромюръ съ опредѣленнымъ удѣл. вѣсомъ и опредѣленной точкой кипѣнія.

I опытъ: Взято 0,123 гр. бромюра при сожиганіи съ окисью мѣди получено 0,2235 CO_2 и 0,0995 H_2O .

II опытъ: Взято 0,137 гр. бромюра при сожиганіи съ окисью мѣди получено 0,2485 CO_2 и 0,106 H_2O .

Въ процентахъ :		Вычислено для $C_8H_{17}Br$.
I	II	
$C = 49,51$;	49,53 ;	49,74 ;
$H = 8,62$;	8,54 ;	8,81 ;

I. Для опредѣленія брома по способу Кариуса было взято 0,305 бромюра, получено = 0,295 $AgBr$.

II. Для опредѣленія брома по способу Кариуса было взято бромюра 0,543 гр., получено 0,517 $AgBr$.

Отсюда въ процентахъ :		По теоріи для $C_8H_{17}Br$.
I	II	
$Br = 40,91$;	40,60 ;	41,45 ;

Изъ аналитическихъ данныхъ видно, что бромюръ имѣетъ формулу $C_8H_{17}Br$.

Опыты.	Теорія для $C_8H_{17}Br$.
$C = 49,52$;	$C = 49,74$;
$H = 8,58$;	$H = 8,81$;
$Br = 40,75$;	$Br = 41,45$;

Разложеніе хлористоводороднаго изодибутилена спиртовымъ ѣдкимъ кали.

При нагрѣваніи хлорюра изодибутилена со спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали происходитъ полное разложеніе. При смѣшеніи съ водою выдѣляется легко окрашенный маслянистый слой, который послѣ промыванія и сушенія кипитъ отъ $100-149^{\circ} C$;

при дальнейшей дробной перегонке можно было выделить из фракции кипящей при $102-105^{\circ}\text{C}$. часть, кипящая при $102,5^{\circ}\text{C}$. Эта фракция имела тот же уд. вѣс. какъ изодибутилеиъ. Высококипящая часть пахла изодибутоломъ, но выделить изодибутолъ въ чистомъ видѣ мнѣ изъ этой фракціи не удалось.

При обработкѣ іодюра изодибутилена влажной окисью серебра я получалъ данныя ничѣмъ не отличающіеся отъ данныхъ добытыхъ Бутлеровымъ, т. е. при этой реакціи получается изодибутолъ.

Разсматривая изложенные въ этой главѣ результаты мы видимъ, что діамилеиъ и изодибутилеиъ даютъ постоянныя галоидныя соединенія съ опредѣленной точкой кипѣнія, съ опредѣленнымъ уд. вѣсомъ и содержаніемъ галоида точно соответствующимъ формулѣ.

Іодюръ діамиленъ даетъ спиртъ діаминолъ съ запахомъ плѣсени и камфоры, это-же почти мы и видимъ у іодюра изодибутиленъ.

Незначительное различіе проявляется въ томъ, что при разложеніи хлорюра діамиленъ со спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали получается назадъ чистый діамилеиъ а при такой же самой обработкѣ хлорюра изодибутиленъ получается кромѣ изодибутиленъ еще продуктъ напоминающій своимъ запахомъ изодибутолъ, по видимому здѣсь хлоръ замѣщенъ гидроксильной группой.

Литература.

1. Annalen der Chemie u. Pharmacie, Liebig, Bd. 30, pag. 295.
2. Comptes rendus des travaux hebdomadaires des seances de l'Academie de sciens (Paris). 1837.
3. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie für 1861, pag. 659.
4. Comptes rendus des travaux etc. thome 56, pag. 1242.
5. Zeitschrift für Chemie von Beilstein u. Fittig N. F. Bd. 1, pag. 362.
6. Annal. der Chemie u. Pharmacie, Liebig, Bd. 135, pag. 344.
7. Annal. der Chemie u. Pharmacie, Liebig, Bd. 131, pag. 238.
8. Annal. der Chemie u. Pharmacie, Liebig, Bd. 157, pag. 207.
9. Verhandlungen des naturhist. medicin. Vereins zu Heidelberg, III. pag. 179—1865.
10. Sitzungsbericht d. Kaiserl. Academie der Wissenschaft zu Wien, XLV, pag. 276.
11. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandtl. Theile anderer Wissenschaft. Hermann Kopp u. Will. 1862, pag. 451.
12. Журналъ Русск. химическ. и физич. Общества, т. VII., стр. 165, 1875.
13. Memoires l'Academie Imperiale de sciens de St. Petersburg, serie VII, thome XXIV, № 6, pag. 3.
14. Журналъ Русск. Химическ. и Физич. Обществ. IX, pag. 154.
15. Журналъ Русск. Химическ. и Физич. Обществ. XIV, pag. 379.
16. Verhandlungen des naturhist. med. Vereins zu Heidelberg, III pag. 197.
17. Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie (Ricker, Giessen), 1861, pag. 660.
18. Journal für pract. Chemie N. F., Bd. 31, pag. 119.
19. Журналъ Русск. Химическ. и Физическ. Обществ. IX, стр. 43.
20. Annalen der Chemie und Pharmacie, Liebig, Bd. 196, pag. 118.
21. Comptes rendus des travaux etc., thome 78, pag. 1509.
22. Annal. de Chemie et de Physique, 6 serie, thome 19, pag. 394.

Положенія.

1. Галондныя производныя діамилена и изодибутилена представляют собою постоянныя соединенія.
 2. Діамилень, добытый по способу Erlenmeyer'a чистымъ кислородомъ, не измѣняется.
 3. Этилоѣрнокислое серебро весьма непостоянное, оно разлагается уже при приготовленіи.
 4. Этилоѣрную кислоту по способу Claesson'a въ совершенно чистомъ видѣ приготовить не возможно.
 5. Экстракты сильнодѣйствующихъ растений слѣдуетъ предпочесть настойкамъ, предполагая, что процентное содержаніе сильнодѣйствующихъ началъ въ экстрактѣ извѣстно.
 6. Настойку іода слѣдовало бы, въ виду популярности этого средства, отпускать изъ аптекъ безъ записки врача.
 7. Противоядія при острыхъ отравленіяхъ помогаютъ только условно.
-